Emisja gazów toksycznych wydzielanych w trakcie spalania materiałów stosowanych w pojazdach szynowych

Danuta MILCZAREK[1], Izabela TARKA[2]

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu natężenia promieniowania cieplnego na rozkład termiczny materiałów niemetalowych wykorzystywanych do budowy pojazdów szynowych. Do badań wykorzystano wyniki badań prowadzonych w projekcie własnym pt. „Emisja gazów toksycznych wydzielanych w trakcie spalania materiałów w funkcji natężenia promieniowania cieplnego z wykorzystaniem metody detekcji FTIR". Przeanalizowano produkty spalania oraz szybkość ich wydzielania podczas potencjalnego pożaru pojazdów szynowych. Określono czasy najbardziej intensywnych emisji poszczególnych gazów, co umożliwiło oszacowanie czasu bezpiecznej ewakuacji.

Słowa kluczowe: transport kolejowy, ochrona przeciwpożarowa, właściwości ogniowe, metodyki badawcze, toksyczność, FTIR, pojazdy szynowe, natężenie promieniowania cieplnego

1. Wstęp

Budowa nowoczesnych pojazdów taboru szynowego wymaga stosowania coraz nowszych rozwiązań technicznych i materiałowych w celu zapewnienia bezpieczeństwa, w tym bezpieczeństwa pożarowego. Mimo małej częstotliwości występowania pożarów w taborze szynowym, przy braku odpowiednich środków zapobiegawczych istnieje duże ryzyko, że ich skutki mogą być bardzo dotkliwe ze względu na dużą liczbę narażonych pasażerów i utrudnione warunki ewakuacji oraz ratowania. Poważnym skutkiem zaistniałego pożaru jest emisja toksycznych gazów, które stanowią śmiertelne zagrożenie dla pasażerów i utrudniają lub wręcz uniemożliwiają ewakuację. Z tego względu do budowy pojazdów szynowych są wykorzystywane materiały, spełniające wymagania zawarte w normie PN-EN 45545-2+A1:2015 [5]. Materiały te, oprócz parametrów ogniowych takich, jak:

- rozprzestrzenianie się płomienia (długość i prędkość przesuwu czoła płomienia po próbce materiału, po zainicjowaniu jej spalania) [2],
- szybkość wydzielanego ciepła (ilość ciepła powstająca w jednostce czasu podczas spalania próbki) [3],
- intensywność wydzielanego dymu (gęstość optyczna powietrza w otoczeniu palącej się próbki) [7],

charakteryzujących odporność na działanie zewnętrznych źródeł ognia, muszą również spełniać wymagania z zakresu emisji toksycznych gazów.

Istotnymi pod względem wagowym i objętościowym materiałami stosowanymi w konstrukcji pojazdów szynowych są:

- elementy wyłożeniowe ścian i sufitów,
- układy tapicerskie.

W związku z tym, bardzo ważny jest odpowiedni ich dobór pod względem wymagań, związanych z ochroną przeciwpożarową taboru szynowego.

2. Metoda badawcza

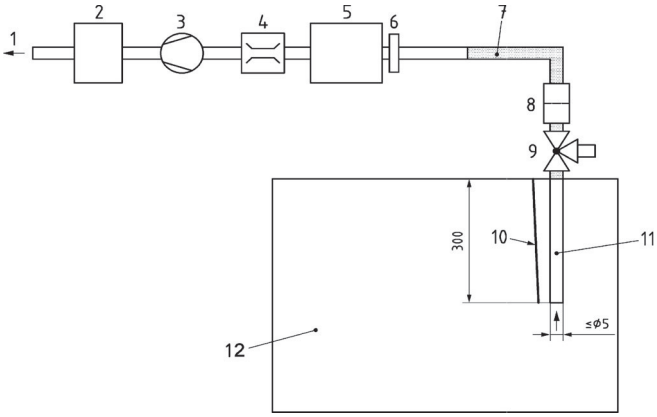
Powszechnie stosowana metoda do oznaczania gazów toksycznych powstałych podczas pożaru, wykorzystuje technikę spektroskopii podczerwieni z transformatą Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectrooscopy* FTIR). Jest to rodzaj spektroskopii oscylacyjnej, w której próbka jest naświetlana promieniowaniem z zakresu podczerwieni. W tej metodzie mierzona jest różnica energii napromieniowania pomiędzy stanem podstawowym oraz stanem wzbudzonym cząsteczki (foton ulega absorpcji, a cząsteczka przechodzi w stan wzbudzony o wyższej energii) przez rejestrację spadku energii wiązki przechodzącej przez próbkę. Powstałe w ten sposób widma oscylacyjne są bardzo charakterystyczne dla konkretnych molekuł i służą do analizy jakościowej związków chemicznych [4, 1]. Ta metoda nie uwzględnia jednak wpływu natężenia promieniowania na rozkład termicz-

[1] Mgr; Instytut Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji; e-mail: dmilczarek@ikolej.pl.

[2] Mgr inż.; Instytut Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji; e-mail: itarka@ikolej.pl.

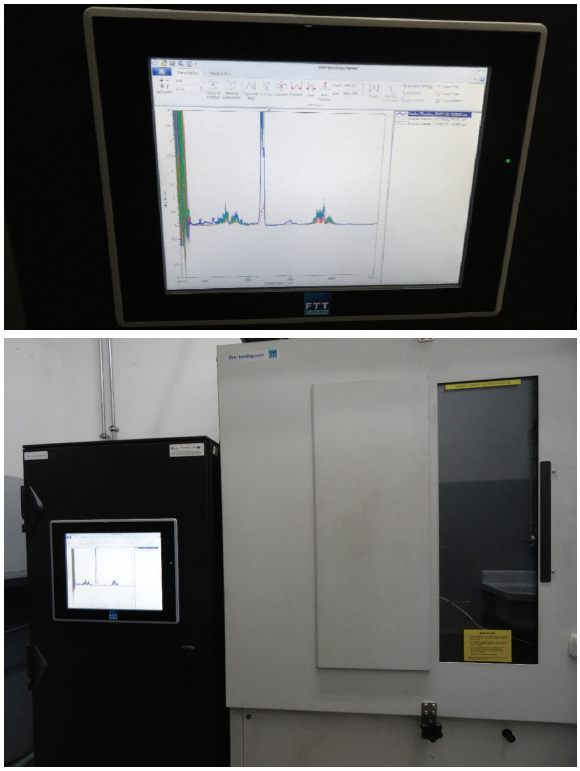
ny wyrobów podczas potencjalnego pożaru, co jest o tyle istotne, że ma ono kluczowy wpływ na powstające produkty spalania i szybkość emisji.

Do badań wykorzystano analizator FTIR zgodnie z wytycznymi normy PN-EN 45545-2+A1:2015 Annex C [6] (rys. 1) wraz z komorą dymową zgodną z normą EN ISO 5659-2:2017 [7], rysunek 2. Badanie polega na pomiarze ilości dymu (gęstości optycznej dymu), powstałej w trakcie spalania próbki, a następnie oznaczeniu ilości i rodzaju wydzielanych toksycznych gazów. Metoda ma zastosowanie do próbek o grubości nie przekraczającej 25 mm, umieszczonych w pozycji poziomej i poddanych określonemu poziomowi promieniowania termicznego w zamkniętej komorze z zastosowaniem lub bez płomienia pilotowego.



Rys. 1. Schemat komory dymowej oraz system pobierania próbek lotnych produktów spalania do analizy FTIR [5]: 1 – określona szybkość przepływu, 2 – licznik, 3 – pompa, 4 – przepływomierz, 5 – komórka (cela pomiarowa) gazowa FTIR (165°C±15°C), 6 – filtr chroniący komórkę ≤ 3 µ, 7 – podgrzewana linia pobierania próbek, 8 – podgrzewany filtr, 9 – zawór wylotowy, 10 – termopara, 11 – sonda do pobierania próbek, 12 – pojedyncza komora dymowa według EN ISO 5659-2

Oceny składu jakościowego gazów toksycznych (rys. 3) jakie powstają w czasie spalania materiałów w komorze dymowej, dokonuje się podczas analizy stężenia ośmiu gazów takich, jak: tlenek węgla (IV) CO_2, tlenek węgla (II) CO, bromowodór HBr, chlorowodór HCl, cyjanowodór HCN, fluorowodór HF, tlenek azotu (IV) NO_2, tlenek azotu (II) NO oraz tlenek siarki (IV) SO_2.



Rys. 3. Stanowisko do określania toksyczności gazów według normy PN-EN 45 545 2+A1:2015 Annex C [zbiory laboratorium IK]

Rys. 2. Stanowisko do oznaczania gęstości optycznej dymu metodą testu jednokomorowego według normy PN-EN ISO 5659-2 [zbiory laboratorium IK]

W celu oceny wyrobów, stosowanych w taborze szynowym pod względem wydzielania gazów toksycznych podczas spalania, stosuje się standardowy indeks toksyczności (CIT_G – *Conventional Index of Toxicity*) obliczany na podstawie danych z badań [6]. Parametr CIT ma konkretne wartości dla określonych materiałów / wyrobów. Przy obliczaniu CIT istotne są współczynniki poziomu emisji gazów uzyskanych w trakcie badania oraz poziomy referencyjne składników gazowych. Wartości referencyjne oznaczanych gazów (tabl. 1) są oparte na wartościach IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health* – bezpośrednio niebezpieczne dla życia i zdrowia), uznanych przez NIOSH (*National Institute for Occupational Safety and Health*) jako limity narażenia osoby na działanie składników gazowych (wersja z 1997 r.).

Tablica 1

Stężenia referencyjne składników gazowych

Składnik gazowy	Stężenie referencyjne [mg/m³]
CO_2	72000
CO	1380
HF	99
HCl	75
HBr	55
HCN	25
SO_2	38
NOx	262

[Opracowanie własne].

Gazy pobierane są w 4 i 8 minucie badania, w trakcie emisji pomiaru gęstości optycznej dymu w komorze dymowej według normy [7].

W tablicy 2 przedstawiono parametry określające czułość aparatury stosowanej w Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa, tj.: granice wykrywalności i limity oznaczalności.

Tablica 2

Parametry określające czułość aparatuty używanej w badaniach

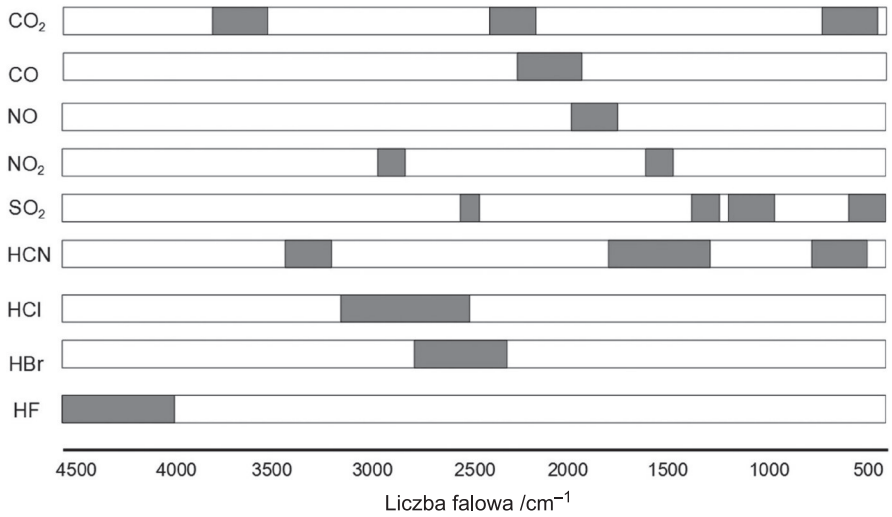
Gazy	Granice wykrywalności [mg/m³]	Limity oznaczalności [mg/m³]
CO_2	0,007	0,035
CO	0,279	1,395
NO	2,071	10,355
NO_2	1,067	5,335
SO_2	0,580	2,900
HCl	3,521	17,605
HCN	3,992	19,960
HBr	7,532	37,660
HF	0,229	1,145

[Opracowanie własne].

Dokładna analiza ilościowa gazów jako wzorców wymaga zastosowania mieszanin o składzie zbliżonym do badanej próbki. Stężenie konkretnego składnika jest odczytywane przez aparat z krzywej wzorcowej sporządzonej na podstawie wzorcowych mieszanin gazów. Z tego względu badania poprzedzono kalibracją FTIR przeprowadzoną we właściwych zakresach stężeń. Na rysunku 4 przedstawiono obszary absorpcji widmowej dla różnych składników gazu powstających w trakcie pożaru [7].

3. Emisja gazów toksycznych powstałych podczas spalania

Analizę jakościową oraz ilościową gazów toksycznych przeprowadzono na podstawie wyników uzyskanych w trakcie spalania podstawowych materiałów niemetalowych, stosowanych do budowy taboru kolejowego. Występują



Rys. 4. Obszary absorpcji widmowej dla różnych składników gazu pożarowego [opracowanie własne]

one w pojazdach kolejowych w dużej masie i przeważnie są umiejscowione w przestrzeni pasażerskiej. Należą do nich:

- elementy wyłożeniowe ścian i sufitów:
  - laminat poliestrowo-szklany,
  - laminat dekoracyjny wysokociśnieniowy typu HPL,
  - materiał termoplastyczny;
- sklejka impregnowana ognioochronnie;
- powłoka malarska;
- układ tapicerski.

Badania toksyczności wytypowanych wyrobów przeprowadzono dla wybranych pięciu natężeń promieniowania: 10 kW/m^2, 20 kW/m^2, 30 kW/m^2, 40 kW/m^2, 50 kW/m^2. Warunki te symulują różne etapy rozwoju pożaru oraz charakteryzują się zmiennością składu i stężenia emitowanych gazów. Na rozkład termiczny próbki wpływa temperatura początkowa powierzchni badanej próbki. Na rysunku 5 przedstawiono zależność tej temperatury w funkcji natężenia promieniowania cieplnego.

Podczas testów przeprowadzono dokładną analizę jakościową oraz ilościową wydzielanych związków chemicznych, powstałych w trakcie spalania wybranych materiałów niemetalowych. W badaniach wymienionych materiałów oznaczano następujące gazy: tlenek węgla (IV) CO_2, tlenek węgla (II) CO, bromowodór HBr, chlorowodór HCl, cyjanowodór HCN, fluorowodór HF, tlenki azotu NO_X oraz tlenek siarki (IV) SO_2. W dalszej części artykułu przedstawiono w formie tabelarycznej wyniki uzyskane dla każdego natężenia promieniowania cieplnego i dla poszczególnych rodzajów materiałów. Wartości rejestrowane poniżej granic wykrywalności poszczególnych gazów oznaczono jako n.w., natomiast wartości poniżej limitów oznaczalności oznaczono jako n.o. Na podstawie analizy wyników sporządzono wykresy zależności stężeń poszczególnych gazów toksycznych w funkcji natężenia promieniowania cieplnego. Umożliwiło to wyznaczenie strumienia cieplnego, przy którym następuje wyraźny wzrost stężenia wydzielanych gazów toksycznych powstałych w wyniku spalania.

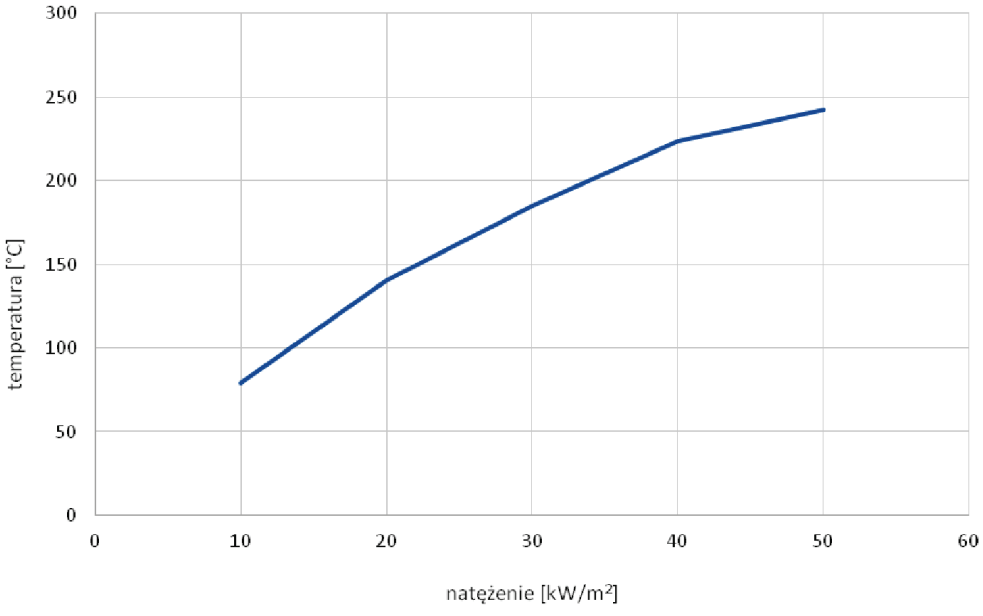
W tablicy 3 zawarto wyniki oznaczonych gazów dla próbek laminatu poliestrowo-szklanego PWS 10Ev2 w skład którego wchodzi:

- gelcoat Büfa Firestop,
- mata szklana,
- żywica Büfa Firestop,
- powłoka lakiernicza: epoksydowo-poliuretanowa.

Podczas spalania próbki laminatu poliestrowo-szklanego, tylko nieliczne gazy takie jak: CO, CO_2 oraz HCN, oznaczono dopiero w wyższych zakresach natężenia promieniowania cieplnego (30 kW/m^2 oraz 50 kW/m^2). Dla niższych zakresów natężenia promieniowania emisja HCN jest znikoma lub niemożliwa do ilościowego określenia, natomiast pozostałe gazy nie zostały wykryte (rys. 6, 7).

W tablicy 4 zawarto wyniki oznaczonych gazów dla próbek laminatu dekoracyjnego wysokociśnieniowego typu HPL. Jest to warstwowy, termoutwardzalny laminat na bazie żywicy fenolowej z wierzchnią warstwą melaminową.

Laminaty dekoracyjne charakteryzują się dość niską emisją CO_2, natomiast znaczącą emisją CO w górnych zakresach natężenia promieniowania cieplnego, związaną z brakiem zapłonu próbek. Podczas spalania próbek laminatu dekoracyjnego wydzielały się również duże ilości bardzo trującego gazu HCN, który powstał ze spalania żywicy fenylowej, pełniącej funkcję lepiszcza pojedynczych warstw papieru elektroizolacyjnego. Gaz ten wydzielał się już przy najniższym natężeniu promieniowania (10 kW/m^2) i jego stężenie wyraź-



Rys. 5. Zależność temperatury początkowej powierzchni próbki w funkcji natężenia promieniowania cieplnego [opracowanie własne]

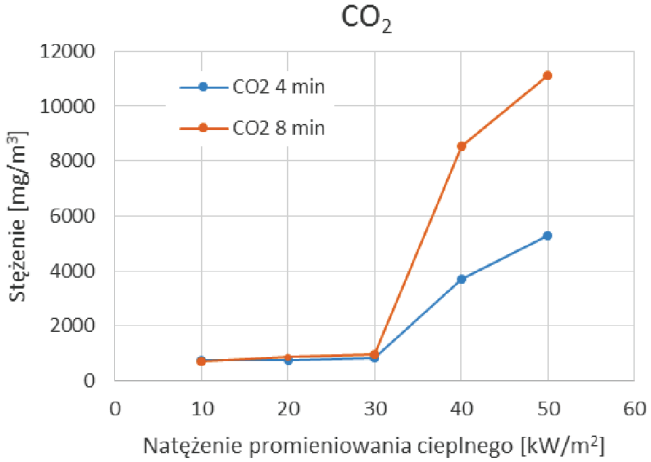
Tablica 3

Wyniki badań oznaczanych gazów dla laminatu PWS 10Ev2

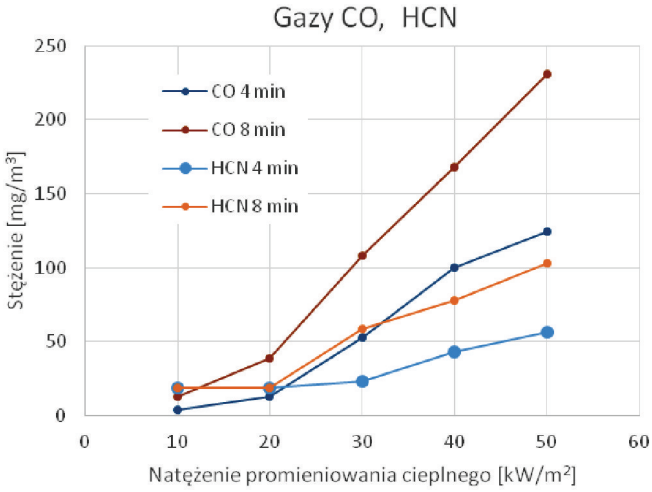
Rodzaj gazu	Czas w chwili próbkowania [minuty]	Laminat poliestrowo-szklany, grubość 4,0 mm				
		Stężenie [mg/m³]				
		10 kW/m²	20 kW/m²	30 kW/m²	40 kW/m²	50 kW/m²
CO_2	4	729,89	745,82	829,29	3685,85	5286,00
	8	706,05	859,61	974,94	8560,25	11095,57
CO	4	3,62	12,45	52,61	99,93	124,57
	8	12,89	38,62	108,07	168,45	231,07
SO_2	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCL	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCN	4	n.o.	n.o.	22,89	43,21	56,40
	8	n.o.	n.o.	58,48	78,04	102,70
HBr	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HF	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
NO_x	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.

[Opracowanie własne].

nie wzrastało wraz ze wzrostem natężenia promieniowania. Zauważono również, że podczas spalania badanej próbki w znikomych ilościach wydzieliły się związki azotu NO_x z termicznego rozkładu zastosowanej żywicy melaminowej, jako zewnętrznego powleczenia papieru elektroizolacyjnego, który tworzy warstwę dekoracyjną (rys. 8, 9).



Rys. 6. Zależności stężeń CO_2 w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla laminatu poliestrowo-szklanego [opracowanie własne]



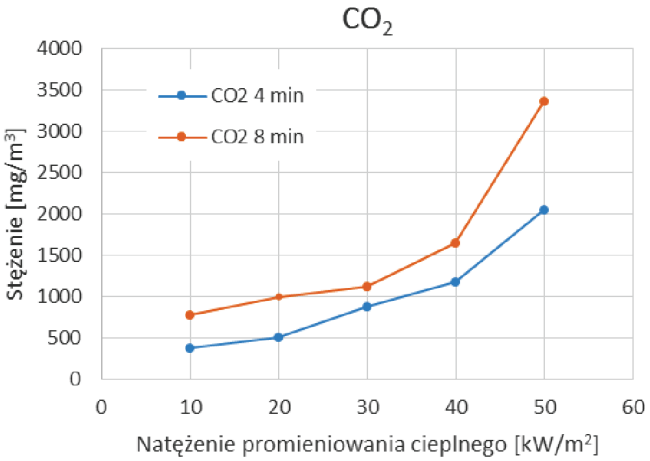
Rys. 7. Zależności stężeń CO i HCN w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla laminatu poliestrowo-szklanego [opracowanie własne]

Tablica 4

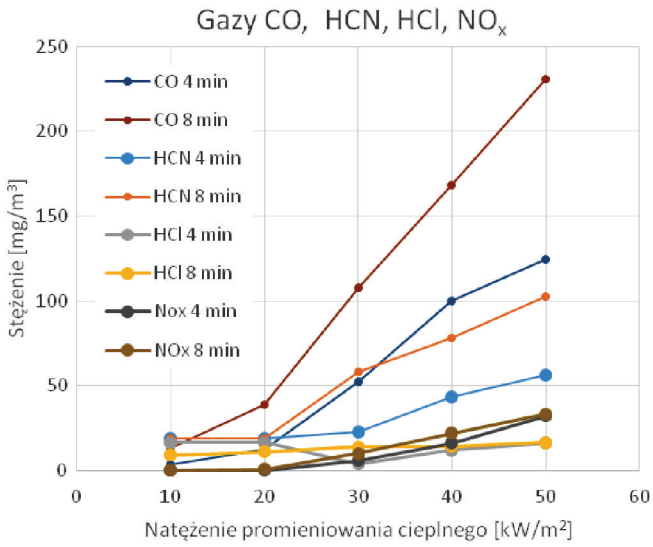
Wyniki badań oznaczanych gazów dla laminatu dekoracyjnego wysokociśnieniowego typu HPL

Rodzaj gazu	Czas w chwili próbkowania [minuty]	Laminat dekoracyjny wysokociśnieniowy HPL, grubość 3,0 mm				
		Stężenie [mg/m³]				
		10 kW/m²	20 kW/m²	30 kW/m²	40 kW/m²	50 kW/m²
CO_2	4	375,96	511,24	875,41	1175,18	2046,97
	8	784,36	998,24	1125,24	1648,35	3367,57
CO	4	45,11	101,32	327,65	540,67	976,82
	8	38,98	100,55	561,88	1074,66	2290,83
SO_2	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCL	4	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
	8	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
HCN	4	21,46.	49,83	82,52	104,47	142,47
	8	35,41	91,45	163,42	242,15	294,53
HBr	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HF	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
NO_x	4	n.w.	n.w.	5,90	15,99	32,10
	8	n.w	n.w.	9,92	22,02	33,23

[Opracowanie własne].



Rys. 8. Zależności stężeń CO_2 w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla laminatu HPL [opracowanie własne]



Rys. 9. Zależności stężeń CO HCN HCl i NO_x w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla laminatu HPL [opracowanie własne]

W tablicy 5 zawarto wyniki badań oznaczonych gazów dla próbek materiału termoplastycznego PC/ABS. Laboratorium nie ma informacji nt. procentowej zawartości poszczególnych składników chemicznych badanego materiału (dane poufne).

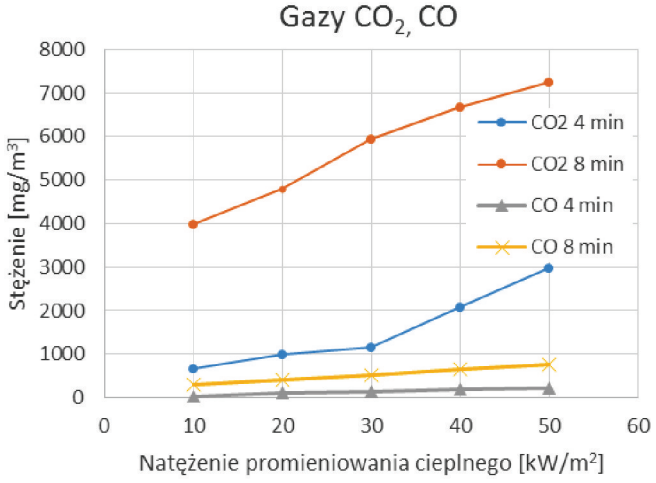
Podczas analizy badanego tworzywa termoplastycznego zauważono, że otrzymane wartości CO_2 w stosunku do CO są w średnich stężeniach, natomiast jak można było się spodziewać, emisja CO okazała się duża ze względu na częściowe spalanie (rys. 10).

Tablica 5

Wyniki badań oznaczanych gazów dla materiału termoplastycznego PC/ABS

Rodzaj gazu	Czas w chwili próbkowania [minuty]	Tworzywo termoplastyczne, grubość 4,0 mm				
		Stężenie [mg/m³]				
		10 kW/m²	20 kW/m²	30 kW/m²	40 kW/m²	50 kW/m²
CO_2	4	655,64	981,57	1148,41	2075,11	2965,40
	8	3982,44	4796,25	5947,36	6681,43	7259,30
CO	4	38,98	99,89	129,31	179,22	214,90
	8	300,04	399,87	514,15	648,30	754,20
SO_2	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCL	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCN	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HBr	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HF	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
NO_x	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.

[Opracowanie własne].



Rys. 10. Zależności stężeń CO_2 i CO w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla termoplastu [opracowanie własne]

W tablicy 6 zawarto wyniki badań oznaczonych gazów dla próbek sklejki impregnowanej ogniochronnie o składzie:

- sklejka liściasta wodoodporna,
- preparat zabezpieczający Brandschutz Farblos,
- lakier Brandschutz-Schutzlack Farblos.

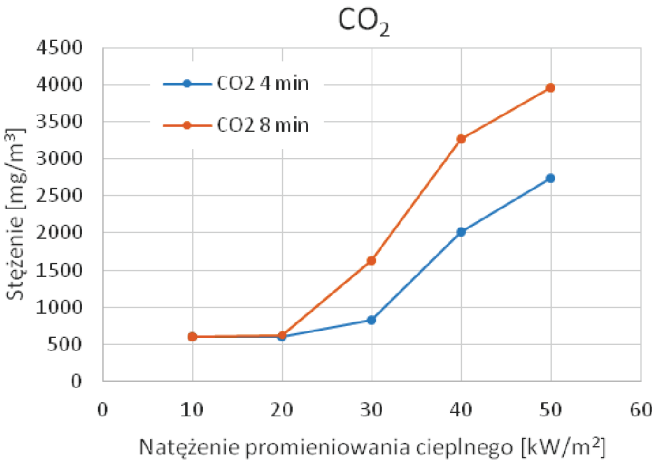
Sklejka charakteryzuje się niezbyt dużą emisją CO_2 i CO. Właściwy wzrost emisji tych gazów następuje dopiero po narażeniu próbki na promieniowanie cieplne o wartości 40 kW/m². Wydaje się, że jest to spowodowane zastosowaniem impregnatu ognioochronnego. Poza emisją wymienionych gazów, wykryto oznaczony HCN w ilościach raczej śladowych przy natężeniu 40 kW/m² i 50 kW/m² oraz niewielkie ilości NO_x. Najprawdopodobniej te gazy pochodzą od składników impregnujących lub naturalnych składników drewnopochodnych. Emisja tych gazów następuje przy dużych wartościach natężenia promieniowania cieplnego (rys. 11, 12).

Tablica 6

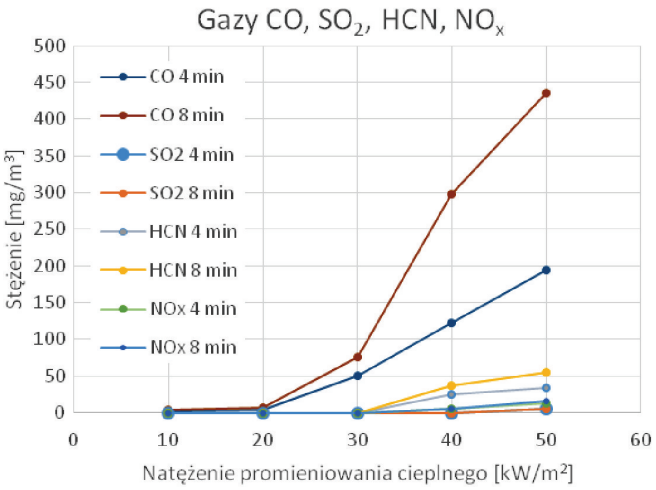
Wyniki badń oznaczanych gazów dla sklejki impregnowanej ognioochronnie

Rodzaj gazu	Czas w chwili próbkowania [minuty]	Sklejka, grubość 25,0 mm				
		Stężenie [mg/m³]				
		10 kW/m²	20 kW/m²	30 kW/m²	40 kW/m²	50 kW/m²
CO_2	4	601,36	596,36	829,29	2016,30	2731,81
	8	599,39	620,36	1627,43	3265,14	3963,82
CO	4	2,62	3,45	50,91	121,77	193,78
	8	3,68	6,35	75,36	298,35	435,66
SO_2	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	5,58
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	5,64
HCL	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.o.	n.o.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.o.	n.o.
HCN	4	n.w.	n.w.	n.w.	25,35	34,05
	8	n.w.	n.w.	n.w.	36,71	54,78
HBr	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HF	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
NO_x	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.o.	13,44
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.o.	15,86

[Opracowanie własne].



Rys. 11. Zależności stężeń CO_2 w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla sklejki impregnowanej [opracowanie własne]



Rys. 12. Zależności stężeń CO, SO_2, HCN, NO_x w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla sklejki impregnowanej [opracowanie własne]

W tablicy 7 zawarto wyniki badań oznaczonych gazów dla próbek systemu malarskiego o składzie:

- dwuskładnikowa epoksydowa wodorozcieńczalna farba gruntująca, grubość powłoki 60–80 µm,
- farba nawierzchniowa wodorozcieńczalna, grubość powłoki: 120 µm.

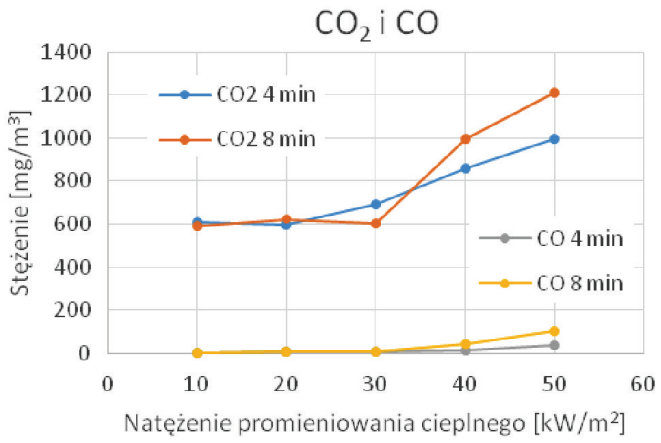
Badany system malarski wykazuje inercyjne właściwości ogniowe pod wpływem promieniowania cieplnego. Emisja CO_2 oraz CO następuje dopiero przy natężeniu promieniowania powyżej 40 kW/m² i to w ilościach niewiele większych od stężeń bazowych (atmosferycznych). Innych gazów nie wykryto (rys. 13).

Tablica 7

Wyniki oznaczanych gazów dla systemu malarskiego

Rodzaj gazu	Czas w chwili próbkowania [minuty]	System malarski, grubość 200 µm				
		Stężenie [mg/m³]				
		10 kW/m²	20 kW/m²	30 kW/m²	40 kW/m²	50 kW/m²
CO_2	4	611,42	597,26	692,19	859,36	993,90
	8	589,59	623,26	602,78	997,38	1212,63
CO	4	2,23	4,43	4,91	15,36	39,42
	8	3,17	5,36	5,36	44,69	100,41
SO_2	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCL	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HCN	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HBr	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HF	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
NO_x	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.

[Opracowanie własne].



Rys. 13. Zależności stężeń CO_2 i CO w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla systemu malarskiego [opracowanie własne]

W tablicy 8 zawarto wyniki badań oznaczonych gazów dla próbek układu tapicerskiego o składzie:

- tkanina obiciowa,
- tkanina przekładkowa kevlarowa,
- pianka poliuretanowa.

Układ tapicerski, składający się z tkaniny obiciowej, tkaniny przekładkowej ognioochronnej oraz pianki, wykazuje dużą emisyjność gazów. Emisja CO_2 i CO następuje już przy wartościach 10 kW/m², przy natężeniu 20 kW/m² zaczynają się pojawiać inne gazy: SO_2, HCN i NO_x, których emisja rośnie wraz ze wzrostem natężenia promieniowania. Przyczyną powstawania tak dużej ilości gazów może być zastosowanie tkaniny ognioochronnej, która zabezpiecza przed bezpośrednim działaniem natężenia promieniowania cieplnego, przez co ogranicza się spalanie płomieniowe,

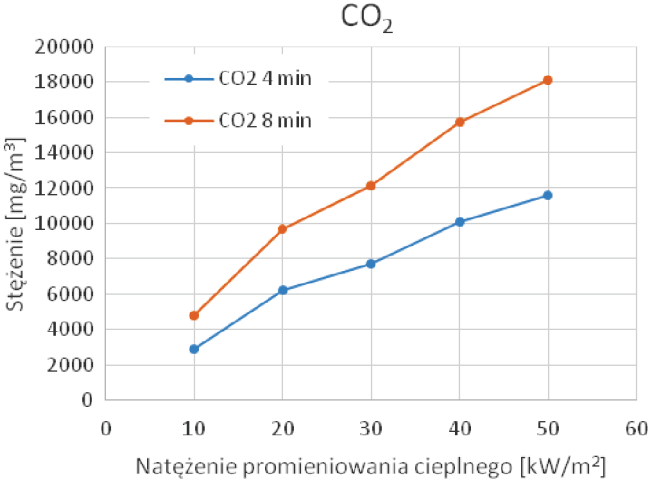
Tablica 8

Wyniki badań oznaczanych gazów dla układu tapicerskiego

Rodzaj gazu	Czas w chwili próbkowania [minuty]	Układ tapicerski, grubość 25 mm				
		Stężenie [mg/m³]				
		10 kW/m²	20 kW/m²	30 kW/m²	40 kW/m²	50 kW/m²
CO_2	4	2911,61	6199,81	7749,69	10074,60	11585,19
	8	4812,45	9690,24	12112,80	15746,64	18108,64
CO	4	12,32	63,43	93,41	114,89	126,40
	8	23,27	166,63	216,03	278,68	300,97
SO_2	4	n.w.	111,26	200,35	230,40	255,74
	8	n.o.	136,69	247,28	284,37	315,65
HCL	4	n.w.	n.w.	n.o.	n.o.	n.o.
	8	n.o.	n.w.	n.o.	n.o.	n.o.
HCN	4	n.o.	25,15	40,45	68,46	94,23
	8	n.o.	52,39	96,56	139,26	169,36
HBr	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
HF	4	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	8	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
NO_x	4	n.w.	13,72	21,72	24,46	30,48
	8	n.w.	25,73	53,79	77,63	85,12

[Opracowanie własne].

ale nie zapobiega rozkładowi termicznemu, który w tych warunkach zwiększa emisję gazów (rys. 14, 15).



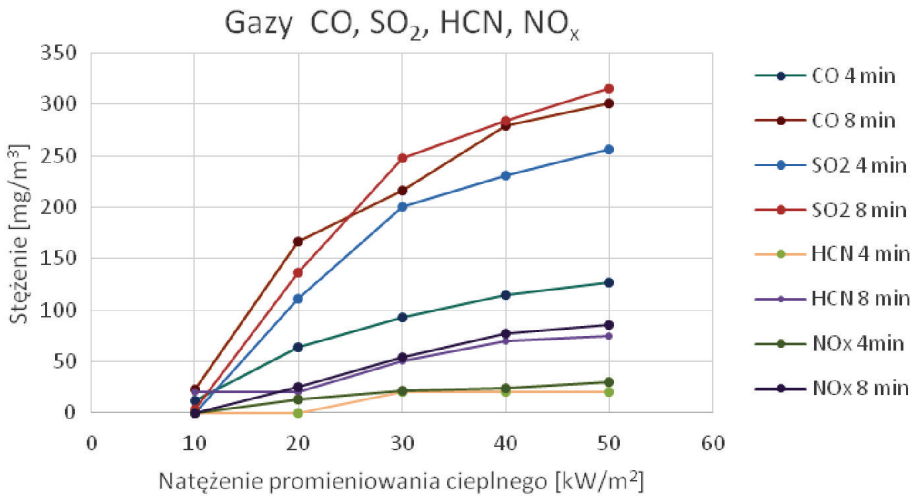
Rys. 14. Zależności stężeń CO_2 w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla układu tapicerskiego [opracowanie własne]

4. Podsumowanie

Podczas pożaru tworzyw sztucznych mogą tworzyć się zarówno produkty rozkładu termoutleniającego, jak i całkowitego lub niecałkowitego spalania. Poniżej temperatury zapłonu wydzielają się produkty rozkładu termoutleniającego, powyżej zaś – produkty spalania. Nie jest to jednak granica sztywna, gdyż np. CO wydziela się zarówno podczas spalania całkowitego, jak i rozkładu termoutleniającego.

Zapłon występuje wówczas, gdy gazy powstałe w wyniku rozkładu termicznego osiągną stężenie mieszczące się w granicach zapalności oraz temperaturę równą temperaturze zapalenia chociaż jednego ze składników tych emitowanych gazów. Wówczas płomień pojawia się samorzutnie, a materiał zaczyna się palić. Po przeanalizowaniu wyników badań stężeń wydzielonych gazów w trakcie degradacji termicznej przebadanych rodzin materiałów, nasunęły się następujące wnioski:

1. We wszystkich przebadanych materiałach wydzielił się dwutlenek węgla, który podczas pożaru w pomieszczeniu zamkniętym, jakim jest pojazd kolejowy może



Rys. 15. Zależności stężeń CO_2, SO_2, HCN i NO_x w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla układu tapicerskiego [opracowanie własne]

osiągać stężenie niebezpieczne dla człowieka. Gaz ten drażni ośrodek oddechowy i w następstwie tego wzmaga wentylację płuc, co powoduje dodatkową możliwość zatrucia się innymi gazowymi produktami spalania. Wzrost stężenia CO_2 występował zwłaszcza podczas procesów spalania płomieniowego, co zaobserwowano przy natężeniach promieniowania przekraczających 30 kW/m^2. Odpowiada to temperaturze na powierzchni próbki około 450°C, po przekroczeniu której następował zapłon wydzielanych gazów podczas rozkładu termicznego tworzyw. Proces ten był widoczny w materiale termoplastycznym PC/ABS. Zwiększony poziom emisji CO_2 obserwowano również przy natężeniu co najmniej 40 kW/m^2 dla laminatu poliestrowo-szklanego, którego zapłon następował w wyższych temperaturach. Bardzo wysoki poziom emisji CO_2 zarejestrowano w trakcie testów układu tapicerskiego. Rozkład termiczny pianki poliuretanowej z intensywnym wydzieleniem tego gazu występował już przy natężeniu 10 kW/m^2, zapłon następował jednak dopiero przy natężeniu 30 kW/m^2.

2. Jednym z najgroźniejszych i najczęściej spotykanych gazów, wchodzących w skład produktów spalania tworzyw sztucznych jest CO. Tlenek węgla jest gazem bardzo toksycznym, który stwarza zagrożenie w każdym stężeniu – w niższych stężeniach wywołuje utratę koordynacji ruchowej, w dużych stężeniach – nagłą śmierć. Bardzo wysokie stężenie tego gazu zarejestrowano po przekroczeniu natężenia promieniowania 30 kW/m^2 dla laminatu HPL, przesyconego żywicą fenolową z wierzchnią warstwą melaminową. W ósmej minucie testu, wartości stężenia przy natężeniu 50 kW/m^2 były bardzo wysokie, wpływające negatywnie na zdrowie pasażerów. Wysokim poziomem emisji tego gazu, począwszy od promieniowania 30 kW/m^2, charakteryzowało się również tworzywo termoplastyczne (PC/ABS) oraz układ tapicerski z pianką poliuretanową. Natomiast wzrost stężenia CO, po przekroczeniu natężenia promieniowania 40 kW/m^2, stwierdzono dla laminatu, a także sklejki impregnowanej ognioochronnie. Są to materiały bardziej odporne termicznie, dla których zapłon występował w wyższych temperaturach.
3. Badania wykazały obecność tlenku siarki (IV) (SO_2), który jest częstym składnikiem gazów pożarowych. Działa on gwałtownie, wywołując w wysokich stężeniach skurcz i obrzęk krtani. Najwyższe stężenia tego gazu zanotowano przy badaniu układu tapicerskiego, a podwyższony poziom emisji występował już przy natężeniu 20 kW/m^2.
4. Wśród gazów wydzielających się podczas testów, występował cyjanowodór (HCN). Jest on jednym z najbardziej toksycznych gazów, a jego gwałtowne działanie paraliżuje system oddechowy po niedługim czasie narażania. Wchłania się on przez drogi oddechowe oraz skórę. Gaz ten wydzielał się w największej ilości z laminatu dekoracyjnego HPL, którego wierzchnią warstwę stanowi żywica melaminowa. Emisja następowała począwszy od natężenia promieniowania 10 kW/m^2. Również od tego poziomu napromieniowania następowało wydzielanie się HCN z próbek układu tapicerskiego, zawierającego piankę poliuretanową. Ten toksyczny gaz zarejestrowano również przy badaniu laminatu poliestrowo-szklanego (od 30 kW/m^2) i sklejki impregnowanej (od 40 kW/m^2).
5. Przeprowadzone badania wykazały również wydzielanie się w trakcie testów tlenków azotu, oznaczanych ogólnie jako NO_x. Najbardziej toksycznym z nich jest NO_2, który wykazuje również właściwości silnie utleniające. Po ekspozycji na ten gaz występuje uczucie niepokoju w klatce piersiowej, wyraźne dolegliwości w oddychaniu i ból zamostkowy. Intensywną emisję tych gazów zanotowano w trakcie badania układu tapicerskiego (pianka poliuretanowa), która rozpoczęła się już przy natężeniu promieniowania 10 kW/m^2. Tlenki azotu wydzielały się również przy wyższym natężeniu promieniowania (od 20 kW/m^2) w trakcie testów laminatu dekoracyjnego HPL pokrytego warstwą melaminy.

Przeprowadzone badania wykazały, które proste cząsteczki gazów toksycznych dla wytypowanych materiałów wydzielają się podczas spalania płomieniowego i bezpłomieniowego. Te grupy odzwierciedlają najczęściej stosowane w budowie taboru (największy udział masowy) materiały niemetalowe. Są to materiały wyłożenia ścian (laminat poliestrowo-szklany, laminat dekoracyjny HPL, tworzywo termoplastyczne) oraz elementy wypełnienia siedzeń pasażerskich (układ tapicerski z pianką poliuretanową), konstrukcyjna sklejka drewniana i powłoka malarska zewnętrznego wymalowania pudła pojazdu. Wśród emitowanych gazów nie zarejestrowano chlorowcopochodnych, co potwierdza wycofanie tych grup związków chemicznych ze stosowanych wcześniej uniepalniaczy. Jest to spowodowane bardzo dużą toksycznością oraz korozyjnością tych gazów. Nawet niewielki pożar ugaszony we wczesnym etapie rozwoju powoduje, przez intensywną emisję chlorowcopochodnych, zniszczenie układów elektronicznych sterujących pojazdem.

Uzyskane wartości stężeń poszczególnych gazów w funkcji promieniowania cieplnego uwidaczniają wyraźne zwiększenie emisji gazów od 30 kW/m^2. Odpowiada to temperaturze na powierzchni próbki przekraczającej 185°C w momencie rozpoczęcia testu, która wzrasta w czasie wskutek egzotermicznych reakcji rozkładu termicznego do około 400°C. W tych warunkach zapłon wystąpił w trakcie badania układu tapicerskiego i tworzywa termoplastycznego (PC/ABS). Pozostałe materiały przy tym natężeniu promieniowania cieplnego ulegały spalaniu bezpłomieniowemu i karbonizacji warstwy powierzchniowej. Podczas badania laminatu dekoracyjnego HPL zapłon nie nastąpił dla żadnego natężenia promieniowania. Spowodowało to bardzo wysokie poziomy stężeń tlenków węgla, wydzielanych intensywnie podczas rozkładu termoutleniającego. Oba modele spalania: płomieniowy i bezpłomieniowy wykazywały zwiększoną emisję gazów po przekroczeniu natężenia promieniowania cieplnego 30 kW/m^2.

Emisja gazów, z materiałów mało stabilnych termicznie takich jak pianka poliuretanowa, następowała przy mniejszym natężeniu promieniowania. Należy również zwrócić uwagę na ilość i rodzaj gazów emitowanych z pianki PUR. Są to szczególnie toksyczne tlenki azotu i cyjanowodór przy jednocześnie wysokiej emisji tlenków węgla. Jest to istotne ze względu na ilość tego materiału używanego w pojeździe. Na jeden fotel przypada średnio około 3 kg pianki elastycznej, a foteli w pojeździe montuje się kilkadziesiąt, co pokazuje jak niebezpieczny pod względem emisji toksycznych gazów może być pożar obejmujący przestrzeń pasażerską.

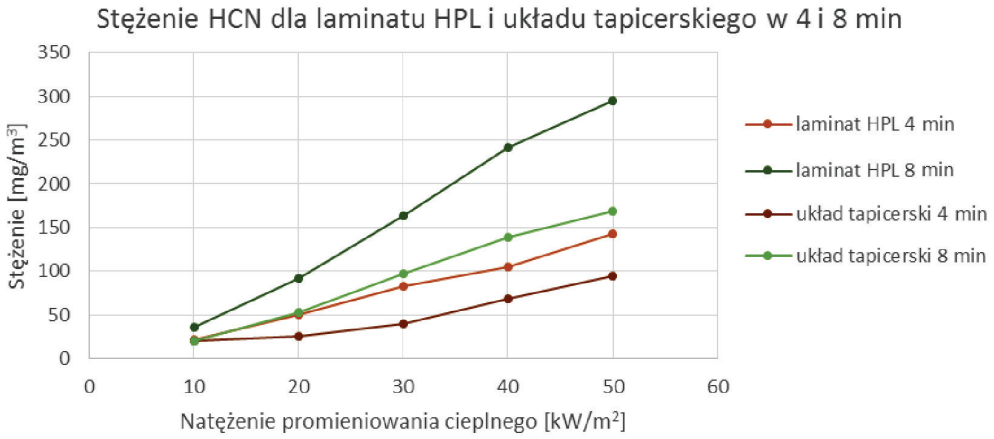
Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że wszystkie gazy, które wydzielają się podczas pożaru w pojeździe kolejowym, są gazami bardzo niebezpiecznymi dla zdrowia i życia ludzkiego, co jest spowodowane tym, że tabor budowany jest z lekkich konstrukcji tworzywowych w celu zmniejszenia masy pojazdu, a co za tym idzie również skrócenia drogi hamowania [1].

Inną bardzo ważną kwestią, która wynikła po przeprowadzeniu tych badań jest duża różnica w wartościach stężeń emitowanych gazów rejestrowanych w czwartej i w ósmej minucie testów. Jak widać na rysunku 16, na przykładzie emisji HCN dla laminatu HPL i układu tapicerskiego wartości stężeń w 8 minucie przekraczają znacznie wartości uzyskane w 4 minucie.

Tę zależność bardzo wyraźnie widać również dla gazów CO i CO_2. Wyniki te potwierdzają, że przyjęty czas ewakuacji pasażerów – 4 minuty, zgodnie z wymaganiami TSI SRT 2014/1303/WE [8] jest właściwy. Uzyskane dane pokazują, że po pierwszych czterech minutach testów, począwszy od wartości natężenia promieniowania 30 kW/m^2, stężenia emitowanych gazów są na tyle wysokie, że negatywnie wpływają na układ oddechowy, pogarszają samopoczucie, obniżają koncentrację, a co za tym idzie osłabiają możliwość ewakuacji.

5. Wnioski

Ze względu na różnorodność badanych materiałów i różne zastosowane poziomy energii cieplnej, w trakcie testu występowało spalanie płomieniowe (homogeniczne),



Rys. 16. Zależności stężeń HCN w funkcji natężenia promieniowania cieplnego dla laminatu HPL i układu tapicerskiego w 4 i 8 min [opracowanie własne]

podczas którego substancje przechodzą w stan lotny, jak również spalanie bezpłomieniowe (heterogeniczne), które ma miejsce gdy substancje nie przechodzą w stan lotny – w czasie spalania występowało żarzenie. Te dwa typy procesu palenia powodowały różnice w rodzaju wydzielanych gazów i ich ilości podczas przeprowadzanych testów.

W trakcie badań rozszerzono kalibrację i zakres działania analizatora FTIR, co umożliwiło wyznaczenie wpływu natężenia promieniowania na ilość i rodzaj substancji wydzielanych podczas spalania. Wyniki eksperymentów przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych posłużyły do identyfikacji szczególnie niebezpiecznych substancji, które nawet w niewielkich ilościach są zagrożeniem dla zdrowia pasażerów. Do tych substancji szczególnie należą tlenki azotu, cyjanowodór i tlenek węgla (II), które wydzielają się w dużych ilościach z laminatu HPL oraz układu tapicerskiego.

Wykazano, że po przekroczeniu natężenia promieniowania cieplnego wynoszącego 30 kW/m^2 następował intensywny wzrost emisji toksycznych gazów. Uzyskane wartości stężeń zwiększały się istotnie po pierwszych czterech minutach testów. Potwierdza to, że czas bezpiecznej ewakuacji w przypadku pożaru powinien być możliwie krótki, nie przekraczający czterech minut, biorąc pod uwagę dużą ilość materiałów niemetalowych wykorzystywanych do zabudowy taboru szynowego i związaną z tym emisję związków toksycznych.

Bibliografia

1. ISO 19702:2006: Toxicity testing of fire effluents. Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
2. ISO 5658-2:2006: Reaction to fire tests – Spread of flame – Part 2: Lateral spread on building and transport products in vertical configuration.
3. ISO 5660-1:2015: Plastics – Reaction-to-fire tests-Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement).
4. Kęcki Z.: *Podstawy spektrofotometrii molekularnej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 1998.
5. Milczarek D.: *Emisja gazów toksycznych wydzielanych w trakcie spalania materiałów w funkcji natężenia promieniowania cieplnego z wykorzystaniem metody detekcji FTIR*, Projekt własny, Instytut Kolejnictwa, 2019.
6. PN-EN 45545-2+A1:2015: Kolejnictwo. Ochrona przeciwpożarowa w pojazdach szynowych. Część 2: Wymagania dla materiałów i elementów w zakresie właściwości palnych.
7. PN-EN ISO 5659-2:2017: Tworzywa sztuczne. Wytwarzanie dymu Część 2: Oznaczanie gęstości optycznej dymu metodą testu jednokomorowego.
8. Rozporządzenie Komisji z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie technicznej specyfikacji interoperacyjności w zakresie aspektu „Bezpieczeństwo w tunelach kolejowych" systemu kolei w Unii Europejskiej (2014/1303/WE) – TSI SR.